UEBER

(1.2.4.)-TRIMETHYLANTHRACHINON.

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR ERLANGUNG DER

PHILOSOPHISCHEN DOCTORWÜRDE

VORGELEGT DER

HOHEN PHILOSOPHISCHEN FACULTÄT

DER

UNIVERSITÄT FREIBURG i. B.

VON

MARTIN BEYER.

AUS KARSCHAU IN SCHLESIEN.

ACAD. LUGD. BAT. BIBL.

FREIBURG i. B.

DRUCK DER FR. WAGNER'SCHEN BUCHDRUCKEREI.

1887.

UEBER

(1.2.4.)-TRIMETHYLANTHRACHINON.

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR ERLANGUNG DER

PHILOSOPHISCHEN DOCTORWÜRDE

VORGELEGT DER

HOHEN PHILOSOPHISCHEN FACULTÄT

DER

UNIVERSITÄT FREIBURG i. B.

VON

MARTIN BEYER.

AUS KARSCHAU IN SCHLESIEN.

FREIBURG i. B.

DRUCK DER FR. WAGNER'SCHEN BUCHDRUCKEREI.

1887.

SEINEM LIEBEN VATER

IN LIEBE UND DANKBARKEIT

GEWIDMET

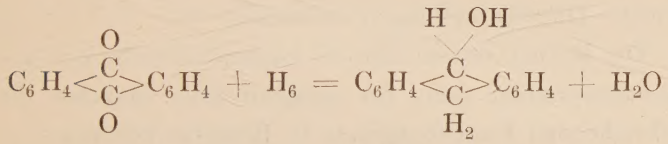
VOM

VERFASSER.

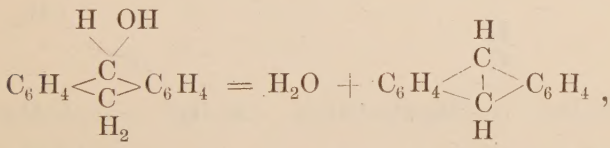
Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41550827_0171

Die von v. Perger[1]) angegebene Reaction, dass Anthrachinon, mit Zinkstaub und Ammoniak reducirt, zunächst in Dihydroanthranol:



übergeführt werde, und dieses beim Kochen mit Alkohol oder Wasser in Anthracen und Wasser zerfalle:



verläuft, wie K. Elbs nachgewiesen hat, ebenso bei der Reduction des β-Methylanthrachinon, (2. 3)-Dimethylanthrachinon und Naphtanthrachinon: Sie erfolgt glatt zu den bezüglichen Dihydroanthranolen bezw. Anthracenen.

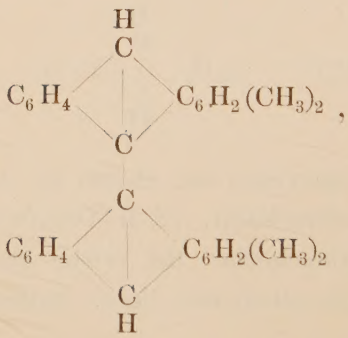
---

[1]) Perger, J. pr. (2) 23 146.

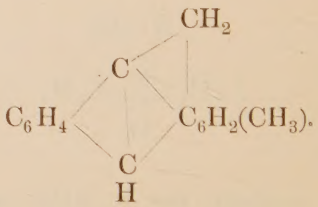
Ein ganz anderes Verhalten constatirten K. Elbs[1]) und M. Günther jedoch bei dem (1. 3)-Dimethylanthrachinon. Sie fanden, dass dasselbe, der Reduction mit Ammoniak und Zinkstaub unterworfen, keineswegs in das betreffende Dihydroanthranol, beziehungsweise Anthracen übergeführt werde, sondern in einen anderen Kohlenwasserstoff von bedeutend niedererem Schmelzpunkt übergehe. Durch die Analyse als solcher nachgewiesen, übersteigt sein Kohlenstoffgehalt noch den des (1. 3)-Dimethylanthracens, womit auch von vornherein der wenig wahrscheinliche Gedanke ausgeschlossen ist, dass durch Wanderung einer oder beider Methylgruppen ein isomeres Dimethylanthracen entstanden sei.

Der Körper müsste also ein kohlenstoffreicheres Condensationsprodukt sein, für welchen Fall zunächst die nachstehenden Formelschemata in Betraeht kommen:

I.

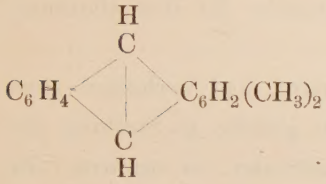


II.

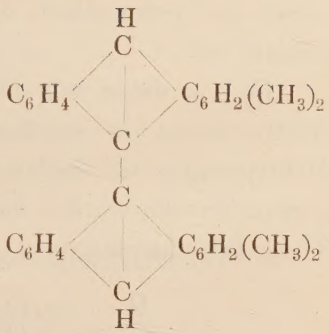


[1]) Elbs und Günther, B. B. 20 pag. 1364.

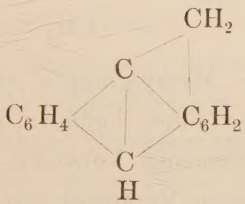
Berechnet für:



C: 93,2 %
H: 6,8 %



C: 93,7 %
H: 6,3 %



C: 94,1 %
H: 5,9 %.

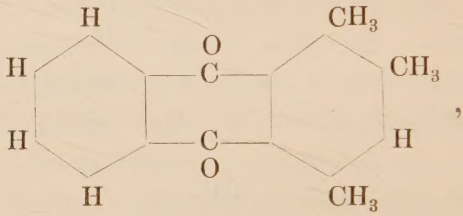
Gefunden für den Kohlenwasserstoff (Schmelzpunkt 85° C.):

	I.	II.
C:	93,8 %	94,1 %
H:	7,2 %	7,0 %.

Für die Formel II., also für innere Condensation, spricht einerseits der niedrige Schmelzpunkt der Substanz, und andererseits musste die Vermuthung nahe liegen,

dass die Orthostellung der Methylgruppe zu einem Carbonyl des Anthrachinon die Ursache für den abnormen Verlauf sei.

Es war daher sehr interessant, das Verhalten eines Anthrachinons, in welchem die gleiche o-Stellung der Methylgruppe zum Carbonyl stattfindet, zu studiren. Zu diesem Zwecke wurden die Reactionen mit dem (1.2.4)-Trimethylanthrachinon:



in welchem sich zwei Methylgruppen zu den Anthrachinoncarbonylen in o-Stellung befinden, ausgeführt und bestätigten die vorgenommenen Versuche die Richtigkeit der oben ausgesprochenen Voraussetzung, nämlich dass auch hier durch Reduction nicht das Trimethylanthranol bezüglich Anthracen, sondern wiederum ein weit niederer schmelzender Kohlenwasserstoff erhalten wird.

Das (1.2.4)-Trimethylanthrachinon wurde nach dem von Gresly[1]) angegebenen Verfahren durch Condensation der Pseudocumoyl-o-Benzoësäure erhalten, über deren Constitution später weiter die Rede sein wird.

---

[1]) Annal. d. Ch. 234, pag. 241.

Darstellung der Pseudocumoyl-o-Benzoësäure.

In einem geräumigen, mit eingeschliffenem Kühler versehenen Kolben wurden 200 gr. Aluminiumchlorid mit so viel Petroläther, welcher bei einer Temperatur von 70° bis 85° C. übergegangen war, übergossen, dass er das Aluminiumchlorid in dünner Schicht überragte. Hierauf wurden 150 gr. Phtalsäureanhydrid in ebenso viel Pseudocumol über freiem Feuer gelöst und diese Lösung bis zum Erkalten eifrig agitirt, um das sich wieder ausscheidende Phtalsäureanhydrid als ein feines Pulver zu erhalten. Dieses Gemisch wurde nun in den Kolben gegeben. Die Reaction trat sofort ein, indem starke Salzsäuredämpfe entwichen. Es ist hierbei vorzüglich darauf zu achten, dass alle Substanzen so wasserfrei wie möglich angewendet werden. Um einen Zutritt von Feuchtigkeit während der Reaction zu verhindern, wurde auf dem Kühlrohr ein Chlorcalciumrohr angebracht.

Sobald die Entwicklung des Salzsäuregases schwächer wurde, wurde der Kolben über dem Dampfbade gelinde erwärmt und durch Regulirung des Dampfhahnes

die Reaction fortwährend in gleichmässiger Stärke gehalten.

Nach Verlauf von etwa zehn Stunden hörte die Gasentwicklung auf und war somit die Reaction beendet. Ein weiterer Beweis dafür war auch der, dass die ursprünglich gelbe Farbe des Chloraluminium in eine bräunlich-rothe übergegangen war. Das Chlorcalciumrohr wurde nun entfernt, um den Inhalt des Kolbens an der Luft erkalten zu lassen.

Um die so erhaltene Reactionsmasse zu zerlegen, wurde Wasser in kleinen Quantitäten und unter mehrfachem Erwärmen und Umschütteln so lange zugesetzt, als noch Chlorwasserstoff entwich. Ein grösserer Wasserzusatz ist deswegen zu vermeiden, weil dann die Mischung sich derartig erhitzt, dass der schon einige freie Pseudocumoyl-o-Benzoësäure gelöst enthaltende Petroläther zum Kühlrohr hinaussteigt und somit ein Verlust der Ausbeute verursacht wird. Das Ende der Zersetzung wurde einerseits durch das Aufhören der Salzsäuregasentwicklung, andererseits durch das am Boden sich absetzende Thonerdehydrat angezeigt.

Der heisse Gesammtinhalt des Kolbens wurde jetzt in eine Retorte gegeben und nach Zusatz von concentrirter Chlorwasserstoffsäure mit Wasserdämpfen destillirt. Der Petroläther und das noch unzersetzte Pseudocumol gingen über. Sobald letzteres vollständig entfernt war, setzte sich die gesammte rohe Pseudocumoyl-o-Benzoësäure zu Boden, was nach etwa drei bis vier Stunden der Fall war. Die salzsäurehaltige Thonerdelösung wurde von der Säure decantirt, und letztere durch mehrfaches

Aufgiessen und Auswaschen mit heissem Wasser gereinigt.

Die so erhaltene rohe Pseudocumoyl-o-Benzoësäure bildete je nach dem Gehalt an Phtaliden ein braunes oder bräunlich-gelbes Harz. Je höher der Gehalt an Phtaliden, um so dunkler war die Säure.

Die oben angeführten Mengenverhältnisse sind derartig gewählt, dass ein schwacher Ueberschuss von Pseudocumol angewendet wurde, welcher sich für die Ausbeute als günstig erwies. Während nach anderen Mengenverhältnissen die Ausbeute an roher Pseudocumoyl-o-Benzoësäure aus 150 gr. angewandtem Pseudocumol 60 bis 70% betrug, erhielt man in dem angegebenen Verhältniss von ebensoviel Pseudocumol 130 bis 150 gr. der rohen Säure. Der Procentsatz an Phtaliden zeigte sich in diesem Falle auch als ein verschiedener, und zwar war er ein besonders hoher, wenn sofort bei Beginn der Reaction sehr starke Erwärmung des Kolbens angewendet wurde. Es ist also bei völlig wasserfreien Substanzen vorzüglich darauf zu achten, dass der zutretende Dampf in mässiger Stärke und nur gegen Ende der Reaction kräftiger zugeleitet wird.

Um die rohe Säure von den Verunreinigungen zu befreien, wurde sie in das Ammoniumsalz übergeführt, da sich dasselbe als das bestkrystallisirende erwiesen hatte. Die nach dem Erkalten hart und spröde gewordene Säure wurde in ein feines Pulver verwandelt und mit überschüssigem verdünnten Ammoniak in einen Kolben gegeben. Nach halbstündigem Erwärmen über dem Dampfbade wurde die heisse Lösung durch ein Falten-

filter filtrirt, und die Flüssigkeit nach Zusatz von etwas concentrirtem Ammoniak der Krystallisation überlassen. Da die Lösung des Salzes durch Abgabe von Ammoniak sich zersetzte, so wurde bis zum Erkalten derselben noch einige Male ein Zusatz von concentrirtem Ammoniak gegeben und die Flüssigkeit bis zur erfolgten Krystallisation somit klar erhalten.

Das Salz krystallisirte in kleinen, glänzenden, gelblich weissen Blättchen, welche, auf dem Filter gesammelt, mit ammoniakhaltigem Wasser ausgewaschen wurden. Die respectiven Mutterlaugen wurden eingeengt und unter denselben Umständen der Krystallisation übergeben.

Die Eigenschaft des Ammoniumsalzes, sich in der Wärme in freies Ammoniak und die Säure zu zersetzen, wurde zur Isolirung derselben benützt. Das trockene Ammoniumsalz wurde in einer möglichst flachen Porzellanschale in ein Luftbad gebracht und langsam angewärmt. Bei 115° C. fing das Salz an sich zu zersetzen, und wurde die Temperatur zwischen 115° bis 120° C. erhalten. Nach etwa sechs Stunden hörte die Entwicklung von Ammoniak auf, und war somit die Zersetzung vollendet. Weit schneller und ebenso gründlich trat die Dissociation bei noch feuchtem Salz ein, welches nur durch Absaugen von der Mutterlauge befreit war. Schon zwischen 60° bis 70° C. begann die Gasentwicklung. Die Temperatur wurde bis 100° C. erhöht und zuletzt eine halbe Stunde auf 120° C. gehalten. Nach knapp zwei Stunden war die Zersetzung beendet.

Die so erhaltene Säure erschien nach dem Erkalten als

eine braune, ziemlich durchsichtige, spröde Masse, löslich in Spiritus, Aether, Benzol, Petroläther und Xylol.

Eine Ausfällung der Säure aus dem Ammonsalz wurde auf dem Dampfbade vorgenommen. Die ausgeschiedene Säure setzte sich auf dem Boden als ein Harzkuchen ab und konnte durch Decantiren von der salzsäurehaltigen Chlorammoniumlösung getrennt werden. Durch Auswaschen mit heissem Wasser wurde sie darauf gereinigt.

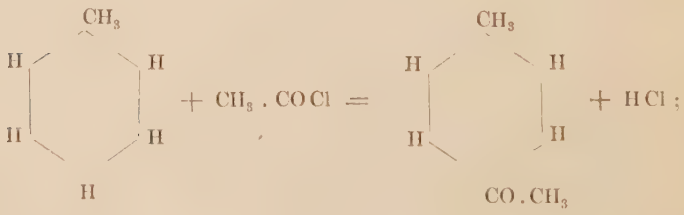
So dargestellt hatte die Säure das Ansehen eines hellgelben, glänzenden Harzes. Um das anhaftende Wasser vollständig zu entfernen, wurde sie längere Zeit auf 120° C. erhitzt. Nach dem Erkalten zeigte sie dasselbe Aussehen und Verhalten, wie die durch Dissociation des Ammoniumsalzes erhaltene Säure.

Die Ausbeute an reiner Säure betrug 70 bis 75% aus der rohen.

Condensation der Pseudocumoyl-o-Benzoësäure.

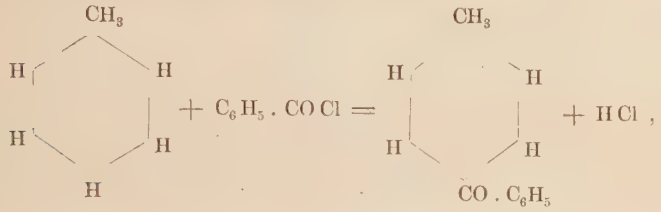
Erfahrungsgemäss findet die Einlagerung neuer Gruppen für Wasserstoff im Benzolkern conjugirter Kohlenwasserstoffe in Gegenwart von Aluminiumchlorid so statt, dass die p-Stellung bevorzugt ist, nächst dieser die o-Stellung; Substitution in m-Stellung zu einer Seitenkette aber nur stattfindet, wenn keine andere Möglichkeit vorliegt.

So erhält man z. B. aus Toluol und Acetylchlorid nur p-Tolylmethylketon[1]);



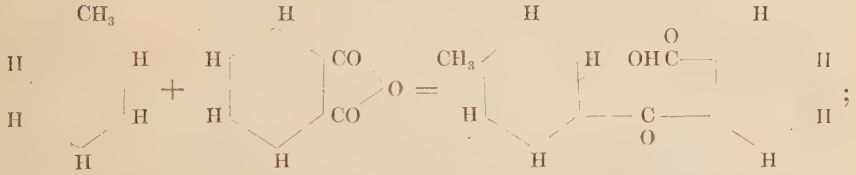
[1]) Claus und Riedel, B. B. 19a pag. 234.

aus Toluol und Benzoylchlorid p-Tolylphenylketon[1]):



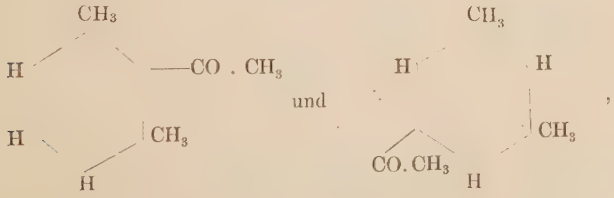
neben wenig der o-Verbindung, in beiden Fällen gar keine m-Verbindung;

aus Toluol und Phtalsäureanhydrid p-Tolyl-o-Benzoësäure[2]):



in allen drei Fällen gar keine m-Verbindung.

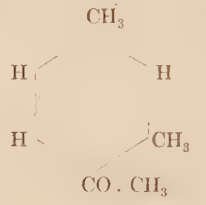
Aus m-Xylol entsteht mit Acetylchlorid gar kein Keton von der durch die beiden nebenstehenden Formeln angedeuteten Structur:



[1]) Kollarits und Merz, B. B. 6 pag. 538.

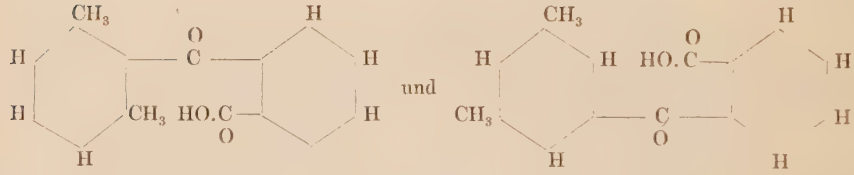
[2]) F. Meyer, B. B. 15, pag. 638.

sondern nur das dritte mögliche Isomere, in welchem die Acetylgruppe zur einen Methylgruppe in p-, zur andern in o-Stellung steht[1]):

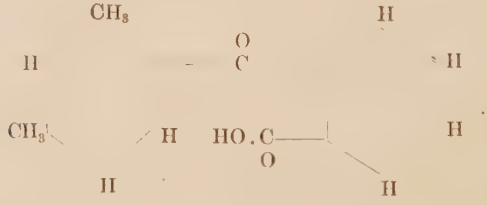


Ebenso giebt m-Xylol mit Phtalsäureanhydrid keine der beiden m-Xyloyl-o-Benzoësäuren von der Structur:

I. und II.



sondern nur die Dritte, die möglich ist:

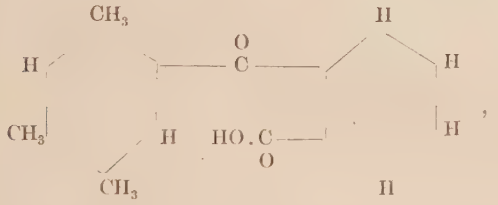


Für die Pseudocumoyl-o-Benzoësäure haben wir keinen directen Stellungsnachweis geführt, denn es lässt

[1]) Claus und Gärtner, B. B. 19a, pag. 230.

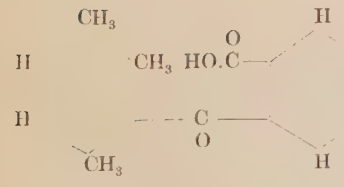
sich die Structur derselben auf Grund der oben angeführten Regel durch Analogie erschliessen, und was für uns noch wichtiger ist, die Structur des durch Condensation daraus entstehenden (1. 2. 4) - Trimethylanthrachinons ist eindeutig bestimmt, ohne dass man nöthig hätte, die Structur der Pseudocumoyl-o-Benzoësäure zu kennen. Der Säure kommt nach Analogie die Constitutionsformel I. zu:

I.

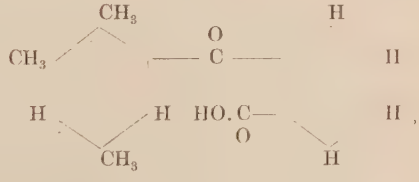


in welcher der Ketonsäurerest im Pseudocumol zu einer Methylgruppe in p-, zur zweiten in o- und zur dritten in m-Stellung steht, während die relative Stellung desselben in den beiden anderen möglichen isomeren: o-o-m in II, beziehungsweise o-m-m in III wäre.

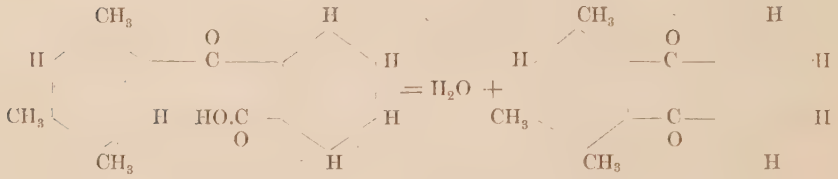
II.



III.



Die Säure I. condensirt sich nach folgender Gleichung:



Falls von den Säuren der Formel II. und III. im Rohprodukt etwas vorhanden sein sollte, so wäre das für die Einheitlichkeit des Trimethylanthrachinons gleichgiltig, da die Säure II. gar kein Anthrachinon und die Säure III. das nämliche wie I. liefern müsste.

Darstellung des (1. 2. 4)-Trimethylanthrachinons.

10 gr. der reinen, zu einem feinen Pulver verriebenen Pseudocumoyl-o-Benzoësäure wurden in einem Kolben mit 75 Kubikcentimeter reiner Schwefelsäure vom spec. Gewicht 1,840 übergossen und im Oelbade langsam auf 120° C. angewärmt. Die Temperatur wurde eine Stunde lang innegehalten und dann die Flüssigkeit erkalten gelassen. Die kalte Lösung wurde in etwa 600 bis 700 gr. kaltes Wasser unter anhaltendem Rühren eingetragen und

einen Tag des Absetzens halber bei Seite gestellt. Trotz dessen blieb das Filtrat noch trüb und war auch durch mehrfaches Filtriren nicht klar zu erhalten. Der Rückstand auf dem Filter wurde nun durch Auswaschen mit Wasser von der anhaftenden Schwefelsäure befreit und bei 100° C. getrocknet. Er erschien so als ein ziemlich voluminöses, dunkelbraunes Pulver, welches in einem Reagenzglas mit verdünnter Kalilauge und Zinkstaub zusammengegeben beim Erhitzen die für Anthrachinon charakteristische rothe Färbung gab.

Um das Anthrachinon von seinen Verunreinigungen zu befreien, wurde dasselbe mit Xylol gekocht und die noch siedende Flüssigkeit filtrirt. Da zeigte es sich nun, dass nur ein kleiner Theil der für Anthrachinon gehaltenen Substanz in Lösung gegangen war. Ebensowenig wurde durch ein zweites Auskochen des Rückstandes eine weitere Lösung erzeugt. Aus dem braun-rothen Filtrat krystallisirte das Anthrachinon in ziemlich langen braun-gelben Nadeln. Doch betrug die Ausbeute nach Einengung der Mutterlauge nur 1 gr. Der Grund dafür war der, dass die Schwefelsäure neben dem Condensationsprodukt hauptsächlich Oxydationsprodukte gebildet hatte.

Die nämliche Beobachtung hatten Gräbe und Gresly[1]) gemacht und konstatirt, dass durch die oxydirende Wirkung der Schwefelsäure eine Dimethylanthrachinonmonocarbonsäure gebildet wird.

In einem zweiten Versuche, welcher mit demselben

[1]) Annal. d. Ch. Bd. 234, pag. 241.

Mengenverhältnisse wie oben ausgeführt wurde, wurde die Temperatur bis 140° C. gesteigert und etwa eine halbe Stunde dabei erhalten. Das Resultat war ein noch ungünstigeres. Die Substanz war fast vollständig verkohlt und enthielt nur Spuren von Anthrachinon. In weiteren Versuchen wurde die Temperatur auf 135° und 130° C. ermässigt. Sie lieferten das Ergebniss, dass die Verkohlung bei 130° C. eintrat.

Es wurden jetzt die Mengenverhältnisse geändert und auf 10 gr. der Säure 100 Cubikcentimeter concentrirte Schwefelsäure angewendet. Bei langsamem Anwärmen wurde die Temperatur genau wie beim ersten Versuche eine Stunde lang auf 120° C. erhalten. Die Ausbeute war eine etwas bessere. Von 10 gr. der reinen Säure erhielt man fast 2 gr. Anthrachinon. Ein noch grösserer Zusatz von Schwefelsäure ergab bei einem ferneren Versuche kein besseres Resultat.

Da Schwefelsäure allein sich als ein ungenügendes Condensationsmittel erwiesen hatte, so wurde ein Versuch mit einem Gemisch von Phosphorsäureanhydrid und concentrirter Schwefelsäure gleichzeitig gemacht, welcher ein ungleich besseres Resultat ergab.

Die beste Ausbeute wurde nach folgendem Verhältnisse erreicht:

17 gr. der gepulverten Säure wurden mit 8 gr. Phosphorsäureanhydrid in einen Kolben gegeben und mit 170 cc reiner concentrirter Schwefelsäure vom spec. Gewicht 1,840 übergossen. Hierauf wurde das Gemisch unter öfterem Umschütteln langsam bis 115° C. angewärmt und eine Stunde lang zwischen 115° bis 120° C.

erhalten. Die heisse Flüssigkeit wurde jetzt in einen Liter Wasser unter eifrigem Umrühren gegossen und darauf so lange Wasserdämpfe eingeleitet, bis die Flüssigkeit siedete. Bei nachherigem ruhigem Stehen setzte sich das gesammte Anthrachinon als ein gelblich-braunes, flockiges Pulver zu Boden, welches ohne jeden Verlust von der Flüssigkeit abfiltrirt werden konnte. Um etwaige Oxydationsprodukte und die anhaftende Schwefelsäure zu entfernen, wurde zuerst mit verdünntem Ammoniak und darauf mit Wasser gut ausgewaschen. Bei 100° C. getrocknet erschien das Anthrachinon als ein äusserst voluminöses, grünlich-gelbes Pulver, welches bis auf einen kleinen Rückstand in Xylol löslich war. Die Ausbeute betrug 11 gr. reines Anthrachinon, eine Menge, welche 70% der theoretischen Ausbeute entspricht. Die weitere Darstellung desselben wurde nach dieser Vorschrift gemacht, doch wurde, ohne dass die Umstände bei der Darstellung geändert wurden, die Ausbeute etwas geringer, betrug aber bei richtigem Arbeiten mindestens 60%. Der letzte Rest der Mutterlaugen wurde auf einem Uhrglase bis zur Trockene eingedampft, und das noch darin enthaltende Anthrachinon durch Sublimation erhalten.

Das Trimethylanthrachinon sublimirt in langen, hellgelben Nadeln, welche bei 161° C. (uncorr.) schmelzen und löslich sind in Alkohol, Aether, Benzol, Petroläther und Xylol. Es krystallisirt in Nadeln aus all seinen Lösungsmitteln.

0,256 gr. Substanz gaben bei der Verbrennung mit Kupferoxyd:

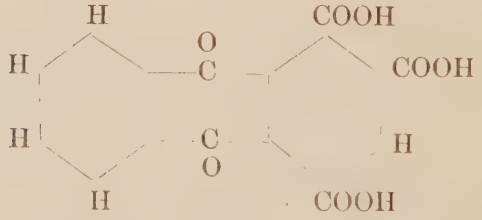
0,7655 gr. CO_2 = 0,2087 gr. C = 81,5 % C,
0,1340 gr. H_2O = 0,0149 gr. H = 5,8 % H.

	Berechnet:	Gefunden:
C =	81,6 %	81,5 %
H =	5,6 %	5,8 %.

Oxydation des (1. 2. 4)-Trimethylanthrachinons.

Bei der Oxydation des (1. 2. 4)-Trimethylanthrachinons erhält man unter den unten angegebenen Umständen die

(1. 2. 4)-Anthrachinontricarbonsäure:



Je 2,5 gr. des aus Xylol auskrystallisirten Trimethylanthrachinons wurden mit 25 cc reiner Salpetersäure vom spec. Gewicht 1,1 im Glasrohr eingeschmolzen und zunächst einen Tag auf 170° bis 180° C. erhitzt. Das Anthrachinon hatte sich jetzt in ein grünlich-gelbes kry-

stallinisches Pulver verwandelt, welches sich mit rother Farbe in Ammoniak löste. Das nach später angegebener Weise dargestellte Silbersalz der erhaltenen Säure gab jedoch einen für die Tricarbonsäure berechneten um mehrere Procent zu geringen Gehalt an Silber. Es wurden nun die Röhren einen Tag lang auf 220° bis 230° C. erhitzt und damit ein gelblich-weisses, krystallinisches Pulver erhalten, welches sich mit dunkelrother Farbe vollständig in Ammoniak löste. Um die Säure von etwaigen Verunreinigungen zu befreien, wurde sie insgesammt in das Ammoniumsalz übergeführt, aus demselben mit Salzsäure gefällt und mit Wasser gut ausgewaschen. So erhalten hatte sie das Aussehen eines gelblich-weissen, feinen Pulvers, welches in kaltem Wasser so gut wie unlöslich, in heissem etwas löslich war. In heissem Alkohol war die Säure sehr leicht löslich und krystallisirte aus demselben in gelblich-weissen Warzen. Die Ausbeute war eine recht gute. Je 2,5 gr. angewandten Anthrachinons gaben 3 gr. Säure, ein Verhältniss, welches 90% der theoretischen Ausbeute entspricht.

Die Reinigung der Säure war nur mit sehr geringem Verlust verbunden. Bis auf 320° C. erhitzt, trat weder ein Schmelzen, noch eine Zersetzung der Säure ein.

Die Verbrennung mit Kupferoxyd gab nachstehende Resultate:

Angewandte Substanz 0,2120 gr.

0,4655 gr. CO_2 = 0,1768 gr. C = 59,8% C,
0,0485 gr. H_2O = 0,0053 gr. H = 2,5% H.

	Berechnet:	Gefunden:
C =	60,0 %	59,8 %
H =	2,3 %	2,5 %.

Anthrachinontricarbonsaures Silber:

$$C_6H_4 \begin{matrix} O \\ C \\ \\ C \\ O \end{matrix} C_6H(COOAg)_3.$$

Dasselbe fällt als ein röthliches Pulver bei Zusatz von Silbernitrat zu einer neutralen Lösung des Ammoniumsalzes aus. Letztere wurde dadurch erhalten, dass das bis zur Trockene eingedampfte Salz mit kaltem Wasser aufgenommen und filtrirt wurde. Die durch Dissociation entstandene freie Säure blieb somit auf dem Filter zurück. Das Silbersalz war in Wasser nur sehr wenig löslich. Leicht ging es hingegen in Lösung bei Zusatz von etwas Ammoniak. Beim langsamen Erhitzen im Sandbade sublimirte ein gelber Körper, welcher den Schmelzpunkt 270° C. und die später ausführlich angegebene Claus'sche Anthrachinonreaction gab.

Es zersetzt sich somit das Silbersalz unter geringer Verkohlung in metallisches Silber, Kohlensäure und gewöhnliches Anthrachinon.

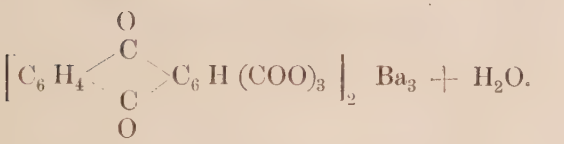
Silberbestimmung.

1,793 gr. des Salzes gaben nach dem Glühen im

Porzellantiegel 0,876 gr. metallisches Silber, welche Zahl einem Gehalt von 48,9 % Silber entspricht.

	Berechnet:	Gefunden:
Ag =	49,0 %	48,9 %.

Anthrachinontricarbonsaures Baryum:

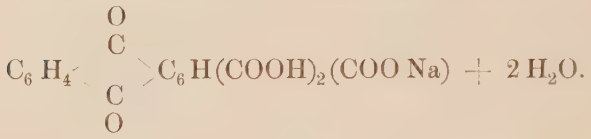


Es fällt als ein hellrother, pulverförmiger Niederschlag bei Zusatz von Chlorbaryum zu der neutralen Lösung des Ammoniumsalzes. In heissem Wasser etwas löslich, scheidet es sich aus der Lösung beim Erkalten in Flocken aus.

Krystallwasserbestimmung.

0,244 gr. des lufttrockenen Salzes verloren nach mehrstündigem Erhitzen auf 120° C. 0,035 gr. H_2O. Es berechnet sich hieraus für das Salz 1 Molekül Krystallwasser.

Primäres anthrachinontricarbonsaures Natron:



Zu einer Lösung von reinem krystallisirtem kohlensaurem Natron wurde die berechnete Menge Anthrachinontricarbonsäure allmählich hinzugegeben und anhaltend gekocht. Die gesammte Säure ging in Lösung und schied sich beim Erkalten derselben das Salz in kleinen hellgelben Blättchen aus. Schwer löslich in kaltem Wasser, lösen sie sich leicht in heissem mit hellgelber Farbe.

Krystallwasserbestimmung.

0,198 gr. des lufttrockenen Salzes verloren nach mehrstündigem Erhitzen auf 120° C. 0,0195 gr. Es berechnet sich hieraus für das Salz 2 Moleküle Krystallwasser.

	Berechnet:	Gefunden:
H_2O =	9,84%	9,04%.

Secundäres anthrachinontricarbonsaures Natron:

Dasselbe wurde analog dem vorigen durch Zusatz

der berechneten Menge Säure zu einer Lösung reinen kohlensauren Natrons dargestellt. Aus der heissen Lösung krystallisirte nur ein geringer Theil des erhaltenen Salzes, es schied sich vielmehr beim langsamen Verdunsten in gelblich rothen Blättchen ab. In kaltem Wasser sind dieselben bedeutend leichter löslich als das primäre Salz und sehr leicht löslich in heissem Wasser.

Krystallwasserbestimmung.

0,298 gr. des lufttrockenen Salzes verloren nach mehrstündigem Erhitzen auf 120° C. 0,035 gr. H_2O, welche Zahl 2 Molekülen Krystallwasser entspricht.

	Berechnet:	Gefunden:
H_2O =	11,34%	11,74%.

Tertiäres anthrachinontricarbonsaures Natron:

$$C_6H_4 \begin{matrix} O \\ C \\ \\ C \\ O \end{matrix} C_6H(COONa)_3 + 3\,H_2O.$$

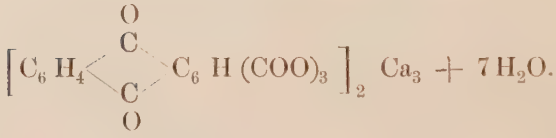
Dasselbe wurde erhalten durch Neutralisation einer Lösung kohlensauren Natrons vermittelst der Tricarbonsäure. Dieselbe nahm eine blutrothe Farbe an und musste, um das Salz zu erhalten, bis zur Trockene der Verdunstung übergeben werden. An der Luft völlig getrocknet, zeigt das Salz eine bräunlich gelbe Farbe.

Krystallwasserbestimmung.

0,203 gr. des lufttrockenen Salzes verloren nach mehrstündigem Erhitzen auf 120° C. 0,021 gr. Es berechnen sich hieraus für das Salz 3 Moleküle Krystallwasser.

	Berechnet:	Gefunden:
H_2O	= 10,57%	10,34%.

Anthrachinontricarbonsaures Calcium:



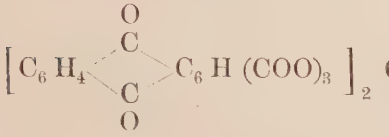
Es wurde durch Kochen der Säure mit Calciumcarbonat bis zur erfolgten Neutralisation erhalten. Aus der dunkelrothen Lösung krystallisirte das Salz in kleinen rosarothen Blättchen, welche äusserst leicht in kaltem und heissem Wasser löslich sind.

Krystallwasserbestimmung.

0,210 gr. des lufttrockenen Salzes verloren nach zehnstündigem Erhitzen auf 120° C. 0,032 gr. H_2O. Es berechnen sich hieraus für das Salz 7 Moleküle Krystallwasser.

	Berechnet:	Gefunden:
H_2O	= 13,7%	14,2%.

Anthrachinontricarbonsaures Kupfer:



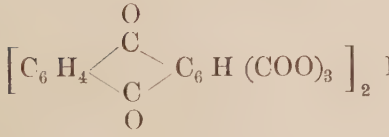
Es fällt als ein hellgrüner Niederschlag bei Zusatz von Kupfersulfat zur Lösung des Ammoniumsalzes. Es ist sehr wenig löslich in kaltem und heissem Wasser, leicht hingegen in verdünnter Essigsäure und Ammoniak; in letzterem mit schwach bläulicher Färbung.

Krystallwasserbestimmung.

0,145 gr. des lufttrockenen Salzes verloren nach mehrstündigem Erhitzen auf 120° C. 0,018 gr. H_2O, welche Zahl 6 Molekülen Krystallwasser entspricht.

	Berechnet:	Gefunden:
H_2O =	11,11 %	11,72 %.

Anthrachinontricarbonsaures Blei:



Es fällt als ein gelbes Pulver bei Zusatz von Bleiacetat zur Lösung des Ammoniumsalzes der Säure. Es ist sowohl in kaltem wie heissem Wasser fast unlöslich.

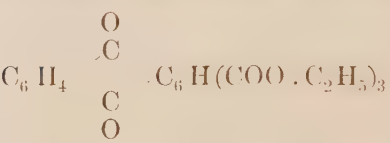
Krystallwasserbestimmung.

0,198 gr. des lufttrockenen Salzes verloren nach

mehrstündigem Erhitzen auf 120° C. 0,009 gr. H_2O. Es berechnen sich hieraus für das Salz 3 Moleküle Krystallwasser.

	Berechnet:	Gefunden:
H_2O =	4,09 %	4,54 %.

Anthrachinontricarbonsäure-Triäthylester:



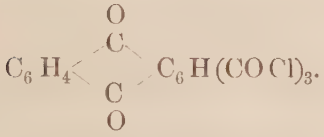
Das Silbersalz der Säure wurde mit etwas Ueberschuss von Aethyljodid und Alkohol im eingeschmolzenen Rohre einen halben Tag lang im Wasserbade erhitzt. Das gebildete Jodsilber wurde durch Filtration entfernt und die Flüssigkeit nach Abdampfen des überschüssigen Jodäthyls dem Verdunsten überlassen. Es erfolgte jedoch keine Krystallisation, sondern es blieb eine hellgelbe dicke Flüssigkeit zurück. Diese wurde nochmals in Alkohol aufgenommen und demselben etwas Wasser zugesetzt. Aus dem verdünnten Alkohole krystallisirte nun der Ester in kleinen, glänzenden, gelblich weissen Blättchen, welche durch nochmaliges Umkrystallisiren vollständig weiss erhalten wurden. Der Schmelzpunkt liegt bei 125° C. (uncorr.).

0,201 gr. der Substanz gaben bei der Verbrennung mit Kupferoxyd:

0,480 gr. CO_2 = 0,1310 gr C = 65,17 % C,
0,089 gr. H_2O = 0,0099 gr. H = 4,91 % H.

	Berechnet:	Gefunden:
C =	65,09 %	65,17 %
H =	4,95 %	4,91 %.

Chlorid der Anthrachinontricarbonsäure:



5 gr. der reinen Anthrachinontricarbonsäure wurden mit überschüssigem Phosphorpentachlorid in einen Kolben gegeben und langsam bis 110° C. angewärmt. Nachdem die Reaction vollendet war, wurde bis 150° C. erhitzt, und ging so das gebildete Phosphoroxychlorid vollständig über.

Der in Chloroform aufgenommene Rückstand wurde zunächst in einem Scheidetrichter mit etwas Wasser geschüttelt und so die anorganischen Verunreinigungen entfernt. Hierauf durch Chlorcalcium von der Feuchtigkeit befreit, wurde die das Chlorid enthaltende Lösung der Krystallisation übergeben.

Es krystallisirt das Säurechlorid in kleinen, gelben Blättchen, welche bei 234° C. (uncorr.) schmelzen. Selbst gegen feuchte Luft ist es äusserst beständig.

Die Chlorbestimmung wurde mit dem von Merk

in Darmstadt bezogenen chlorfreien Aetzkali ausgeführt.

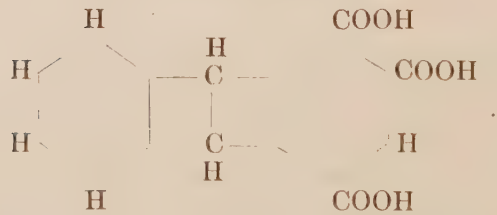
0,435 gr. Substanz gaben 0,586 gr. Chlorsilber.

0,586 gr. AgCl = 0,145 gr. Cl = 33,5% Cl.

	Berechnet:	Gefunden:
Cl =	33,75%	33,50%.

Reduction der (l. 2. 4) Anthrachinontricarbonsäure.

(l. 2. 4.)-Anthracentricarbonsäure:



10 gr. der reinen Anthrachinontricarbonsäure wurden in einem bedeutenden Ueberschuss von Ammoniak gelöst und diese Lösung mit Zinkstaub versetzt. Nach vierstündigem anhaltenden Kochen unter gelegentlicher Zugabe von etwas Ammoniak und Zinkstaub wurde die blutrothe Färbung allmählich blasser, bis schliesslich die rothe Farbe einer grünlich-gelben Platz machte. Zum Erkalten bei Seite gestellt, nahm nach etwa einer Viertel-

stunde die Flüssigkeit eine grünlich-braune Färbung an, welche mit der Zeit immer intensiver wurde. Da hierbei jedenfalls eine Oxydation durch den Sauerstoff der Luft vorlag, so wurde die Flüssigkeit nochmals so lange reducirt, bis sie wieder die gelbliche Farbe annahm und darauf heiss durch ein Faltenfilter in mässig verdünnte Salzsäure filtrirt.

Die so erhaltene (1. 2. 4)-Anthracentricarbonsäure fiel jetzt als ein dunkelgelber, äusserst voluminöser, pulverförmiger Niederschlag. Gut ausgewaschen und bei 100° C. getrocknet, löste sich die Säure nur sehr wenig in kaltem und heissem Wasser. Leichter und mit intensiv dunkelgrüner Farbe ist sie in Alkohol löslich; aus der grünlich-gelben Lösung in Benzol und Petroläther scheidet sie in Flocken aus.

Auf 261° C. erhitzt zeigt die Anthracentricarbonsäure ein eigenthümliches Verhalten: Ohne zu schmelzen, sublimirt ein dunkelrother Körper, welcher sich wie die ursprüngliche Säure mit grünlich-gelber Farbe in Ammoniak löst, mithin wohl ein Anhydrid der Säure ist. Der Rückstand bei der Sublimation war von dunkelbrauner Farbe und vollständig verharzt.

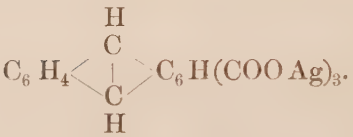
Das Ammoniumsalz dissocirt gleichfalls beim Eindampfen; es krystallisirt nicht und musste daher bis zur Trockene eingedampft werden. Ebensowenig krystallisiren die Alkalisalze, vielmehr zeigen sie grosse Neigung zum Verharzen. Sämmtliche Salzlösungen fluoresciren stark blau.

Die mit Kupferoxyd ausgeführte Verbrennung gab auf 0,207 gr. Substanz:

0,4980 gr. CO_2 = 0,1358 gr. C = 65,6 % C,
0,0645 gr. H_2O = 0,0070 gr. H = 3,4 % H.

	Berechnet:	Gefunden:
C =	65,8 %	65,6 %
H =	3,2 %	3,4 %.

Anthracentricarbonsaures Silber:



Es fällt als ein grünlich-gelber Niederschlag beim Zusatz von Silbernitrat zur neutralen Lösung des Ammoniumsalzes. Beim langsamen Erhitzen des Silbersalzes sublimirte ein Körper vom Schmelzpunkt 210° C., das gewöhnliche Anthracen.

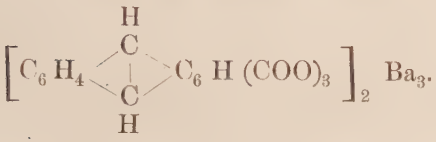
Es zersetzt sich somit das Silbersalz unter geringer Verkohlung in metallisches Silber, Kohlensäure und das gewöhnliche Anthracen.

Silberbestimmung.

0,205 gr. des Silbersalzes gaben 0,105 gr. metallisches Silber, welche Zahl einem Procentgehalt von 51,22 % Silber entspricht.

	Berechnet:	Gefunden:
Ag =	51,34 %	51,22 %.

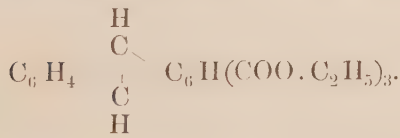
Anthracentricarbonsaures Baryum:



Dasselbe wurde analog dem Silbersalze dargestellt. Es fällt als ein dunkelbraunes Pulver, welches nach dem Trocknen ein fast schwarzes, kohleartiges Aussehen hatte. In heissem Wasser etwas löslich, scheidet es sich aus diesem beim Erkalten als eine dünne Hautschicht ab.

Längere Zeit auf 120° C. im Luftbad erhitzt, trat ein kaum wägbarer Gewichtsverlust ein.

Anthracentricarbonsäure-Triäthyläther:

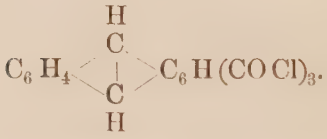


2 gr. anthracentricarbonsaures Silber wurden mit etwas mehr als der berechneten Menge Jodäthyl und etwas Alkohol in einem Glasrohr eingeschmolzen und so lange im Dampfbade erhitzt, bis man an dem gebildeten Jodsilber das Ende der Reaction erkennen konnte. Das noch unzersetzte Jodäthyl wurde verdampft und die alkoholische Flüssigkeit nach Zusatz von etwas Wasser der Krystallisation übergeben. Nach längerem Stehen

begann der Ester sich in kleinen, grünlich-gelben Blättchen aus der noch ziemlich verdünnten Lösung auszuscheiden. Dieselben wurden sofort auf einem Filter gesammelt und das Filtrat zur weiteren Krystallisation bei Seite gestellt. Diese Vorsicht hatte sich sehr bewährt, da der Ester eine noch viel grössere Neigung zur Verharzung zeigte, als die in Wasser löslichen Salze der Säure. Statt der zuerst erhaltenen Blättchen schied sich jetzt nämlich ein dunkelbraunes Harz ab, aus welchem trotz mehrfachen Auflösens in verdünntem Alkohol Krystalle nicht mehr zu erhalten waren.

Die Ausbeute war somit eine sehr geringe. Bis 300° C. erhitzt, schmolz der Ester nicht und war nicht verändert.

Chlorid der Anthracentricarbonsäure:



Analog dem Chlorid der Anthrachinontricarbonsäure wurde dasselbe aus Anthracentricarbonsäure mit überschüssigem Phosphorpentachlorid erhalten und die Lösung in Chloroform aufgenommen. Auch hier wurde der erste Theil des ausgeschiedenen Säurechlorids auf einem Filter gesammelt und das Filtrat der weiteren Krystallisation übergeben. Genau dasselbe Verhalten trat hierbei auf, wie bei der Esterlösung der Anthracentricarbonsäure

Bei engerer Concentration erfolgte eine Krystallisation nicht mehr, sondern verharzte die Lösung vollständig. Bis zur Trockene eingedampft, blieb ein dunkelbraunes zähes Harz zurück.

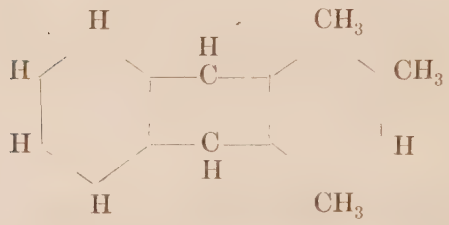
Das zuerst erhaltene Säurechlorid hat die Form von kleinen, röthlich-gelben Blättchen und schmilzt bei 132° C. (uncorr.).

Reduction der Pseudocumoyl-o-Benzoësäure.

Da, wie später gezeigt wird, bei der Reduction des (1. 2. 4)-Trimethylanthrachinons das (1. 2. 4)-Trimethylanthracen nicht erhalten wird, so wurde dasselbe nach der Angabe von Gresly [1]) dargestellt.

[1]) Annal. d. Ch. 234, pag. 239.

Darstellung des (1.2.4)-Trimethyl-anthracens:



5 gr. der reinen, feingepulverten Pseudocumoyl-o-Benzoësäure wurden mit dem doppelten Gewichte Zinkstaub innig gemischt und in eine Retorte von schwerschmelzbarem Glase mit weitem Halse gebracht. Bei geringer Flamme wurde so lange geblieben, bis sämmtliche Säure geschmolzen war, und darauf stärker erhitzt Es ging zunächst ein intensiv grüner, harzförmiger Körper über, welcher gesondert aufgefangen wurde. Die Vorlage wurde nun gewechselt und die Temperatur noch gesteigert. Es sublimirte jetzt das Anthracen zugleich mit noch etwas anhaftendem grünen Harze und wurde mit dem Erhitzen so lange fortgefahren, bis selbst beim Glühen nichts mehr überging.

Bei einem weiteren Versuche wurden 10 gr. der Säure angewandt und vorausgesetzt, dass nun die doppelte Ausbeute an Anthracen erhalten würde. Diese Voraussetzung traf jedoch nicht zu, denn es wurde nur wenig mehr, aber keineswegs die doppelte Menge wie

beim ersten Versuch erhalten. Bei weiterer Darstellung wurde deshalb das zuerst erwähnte Verhältniss angewendet.

Um das Trimethylanthracen von seinen Verunreinigungen, insbesondere von dem anhaftenden Harze zu befreien, wurde dasselbe zunächst in Alkohol gelöst. Beide gingen gleichmässig in Lösung, doch schied sich auch das Harz zugleich wieder mit dem Anthracen aus. Als ein ganz vorzügliches Trennungsmittel hingegen erwies sich der Petroläther. Während das Harz mit äusserster Leichtigkeit und in jedem Verhältnisse in demselben löslich war, war es das Anthracen nur in beschränktem Maasse. Beim Verdunsten der Flüssigkeit schied sich also fast alles Anthracen aus und konnte durch Filtriren von der Harzlösung getrennt werden. Bei nochmaligem Umkrystallisiren aus demselben Lösungsmittel blieb die letzte Spur des anhaftenden Harzes in der Mutterlauge, und wurde das Anthracen völlig rein erhalten. Es bildet so gelblich weisse, sehr stark fluorescirende Blättchen, welche den Schmelzpunkt 244° C. (uncorr.) gaben.

Die Ausbeute an reinem Produkt war eine sehr geringe und betrug etwa $2^1/_2$ bis $3\,^0/_0$ der angewandten Pseudocumoyl-o-Benzoësäure.

Um die Identität des Anthracens nachzuweisen, musste dasselbe bei der Oxydation Anthrachinon geben. Es wurde daher das Trimethylanthracen mit berechneten Mengen Chromsäurelösung in Eisessig oxydirt, und das Oxydationsprodukt mit heissem Xylol ausgezogen. Die aus dieser Lösung ausgeschiedenen Krystalle wurden

zunächst der von Herrn Prof. Claus angegebenen Anthrachinonreaction unterzogen, und zugleich als Kontrollversuch dieselbe mit dem bei der Sublimation aus dem anthrachinontricarbonsauren Silbersalz erhaltenen gewöhnlichen Anthrachinon ausgeführt.

Es wurde also etwa 1 mg. des letztgenannten gew. Anthrachinons mit Natriumamalgan zusammengegeben und darauf absoluter Alkohol gegossen. Da dieser etwas Wasser enthielt, so trat zuerst eine rothe Färbung der Flüssigkeit ein, welche beim Durchschütteln mit Luft verschwand, beim ruhigen Stehen jedoch wieder erschien. Wieder erhitzt blieb die rothe Farbe so lange, bis sämmtliches Wasser durch das Natrium aufgebraucht war und machte darauf einer grünen Färbung Platz, welche bei längerem Kochen intensiv maigrün wurde und beim Schütteln mit der Luft verschwand.

Hiergegen zeigte das Trimethylanthrachinon folgendes Verhalten:

Während es mit Natriumamalgan und etwas Wasser enthaltenden Alkohol zusammengebracht ebenso wie das vorherige Anthrachinon die charakteristische rothe Färbung annahm, welche an der Luft verschwand, ging die Farbe der Flüssigkeit nach gänzlicher Entwässerung des Alkohols nicht in die grüne über, sondern behielt die rothe Färbung bei, welche bei weiterem Kochen eine intensiv granatrothe wurde. Mit Luft zusammengebracht, verschwand die Farbe ebenfalls. Eine ganz ähnliche Reaction zeigt das Naphtanthrachinon.[1])

[1]) K. Elbs, B. B. XIX. 2. 209.

Ein anderer Theil des Oxydationsproduktes wurde der Sublimation unterworfen. Hierbei sublimirten die für das Trimethylanthrachinon charakteristischen gelben Nadeln vom Schmelzpunkt 161° C. Einige von diesen Nadeln mit verdünnter Kalilauge und Zinkstaub erhitzt, gaben eine intensiv rothe Färbung (Liebermann'sche Anthrachinonreaction).

Pikrat des (1.2.4)-Trimethylanthracens.

Zu einer Lösung des Trimethylanthracens in Benzol wurde in Benzol gelöste Pikrinsäure gegeben. Es erfolgte weder eine Farbenveränderung, noch ein Niederschlag. Auf weiteren Zusatz von Pikrinsäure und Lösung derselben durch Erwärmen wurde jedoch die Flüssigkeit blutroth, und schied sich aus ihr nach dem Erkalten das Pikrat in gelblich-rothen Nadeln aus. Vorsichtig zwischen Fliesspapier getrocknet, zeigten dieselben den Schmelzpunkt 145° C. (uncorr.).

Bei Anwendung einer alkoholischen Pikrinsäure liess sich das Pikrat nicht erhalten, da dasselbe durch Alkohol sofort gespalten wird, wie es überhaupt sehr leicht zersetzlich ist, aus welchem Grunde auch eine Pikrinsäurebestimmung nicht gemacht werden konnte.

Reduction des (1. 2. 4)-Trimethyl-anthrachinons.

5 gr. Anthrachinon wurden in einem Kölbchen mit verdünntem Ammoniak und Zinkstaub zusammengegeben und über dem Dampfbade erhitzt. Sobald die Wasserstoffentwicklung begann, wurde die gesammte Flüssigkeit blutroth. Nach mehrstündigem Erwärmen unter gelegentlicher Zugabe von Ammoniak und Zinkstaub wurde die Reactionsmasse entfärbt und nahm eine schwach gelblich-grüne Färbung an. Heiss filtrirt, wurde der Rückstand mit sehr verdünntem Ammoniak und Wasser ausgewaschen und darauf mit Alkohol ausgekocht. Die alkoholische Flüssigkeit zeigte wiederum eine rothe Färbung und schied zunächst beim Erkalten feine weisse, schwach rosa gefärbte Nadeln aus, welche mit Alkohol ausgewaschen glänzend weiss wurden. Das Filtrat wurde weiter eingeengt, ohne dass eine weitere Krystallisation erfolgte. Bis zur Trockene verdunstet, restirte ein bräunlich-rother, harzartiger Körper, welcher schon auf dem Wasserbade schmolz und sodann das Aussehen eines dunklen, dicken Oeles hatte. Schon in kaltem Alkohol war er sehr leicht und mit bräunlich-rother Farbe löslich. Doch waren selbst bei starkem Verdünnen des Alkohols mit Wasser Krystalle nicht zu erhalten, vielmehr schied sich bei zu starker Verdünnung

der Körper in braunen, öligen, auf der Flüssigkeit schwimmenden Tropfen aus.

Nun wurden die erhaltenen, weissen Nadeln untersucht. Da der Schmelzpunkt derselben 161° C. zeigte, so lag die Vermuthung nahe, dass die Nadeln trotz ihrer Farblosigkeit unzersetztes Trimethylanthrachinon seien. Mit verdünnter Kalilauge und Zinkstaub gekocht, gaben sie auch die charakteristische rothe Färbung. Der Sublimation unterworfen sublimirten wiederum die langen, gelben Nadeln des Anthrachinons vom Schmelzpunkt 161° C. Auch war weder mit alkoholischer noch in Benzol gelöster Pikrinsäure ein Pikrat zu erhalten.

Ein zweiter Versuch wurde mit concentrirtem Ammoniak gemacht, nachdem das Anthrachinon in ein äusserst feines Pulver gebracht und mit dem Zinkstaub innig gemischt worden war. Um eine recht starke Wasserstoffentwicklung zu haben, wurde auf einem Asbestteller über freier Flamme erhitzt. Nach der Entfärbung und dem Ausziehen des Rückstandes mit heissem Alkohol war das Resultat dasselbe, nur hatte sich bedeutend mehr von dem braunrothen, harzartigen Körper als bei dem ersten Versuche gebildet. Fernere zahlreiche Versuche mit in den verschiedensten Verhältnissen verdünntem Ammoniak gaben ein gleiches ungünstiges Resultat.

Jetzt wurde statt des verdünnten Ammoniaks verdünnte Kalilauge angewandt. Die Entfärbung der Reactionsmasse trat in diesem Falle erst nach anderthalbtägigem starken Erhitzen über freiem Feuer ein. Nach Auskochen des Rückstandes mit Alkohol ergab sich,

dass das gesammte Anthrachinon in den braunrothen, nicht krystallisationsfähigen Farbstoff übergegangen war, und gaben auch hier verschiedene in wechselnden Verhältnissen mit Kalilauge ausgeführten Versuche immer dasselbe ungünstige Resultat.

Ebensowenig Erfolg hatte folgender Versuch:

5 gr. Anthrachinon wurden in heissem Alkohol gelöst und dazu concentrirte Kalilauge und Zinkstaub gegeben. Die Entfärbung der Reactionsmasse trat nach eintägigem Erhitzen ein, und wurde die alkoholische Flüssigkeit durch Filtration vom Zinkstaub getrennt. Zur Trockene eingedampft, blieb neben dem Aetzkali ein brauner, harzartiger Körper zurück, welcher vom ersteren durch Aufnehmen in Aether getrennt werden konnte. In verdünntem Alkohol wieder mit braunrother Farbe gelöst, blieb nach Verdunsten desselben der gleiche, nicht krystallisirende Farbstoff zurück.

Nachdem also die Versuche der directen Reduction des Trimethylanthrachinons ohne Erfolg geblieben waren, wurden die bei der mit Ammoniak ausgeführten Reduction erhaltenen weissen Nadeln weiter in Angriff genommen. Mit verdünnter Kalilauge und Zinkstaub zusammengebracht, trat beim Erhitzen sofort die rothe Färbung ein und wurde damit so lange fortgefahren, bis die Entfärbung eintrat. Nach Auskochen des Rückstandes mit Alkohol zeigte die schwach gelblich gefärbte Lösung stark blaue Fluorescenz, und krystallisirten aus derselben bei allmählicher Verdunstung ziemlich grosse, gelblich-weisse Blättchen von quadratischer Form. Ueber Schwefelsäure getrocknet, schmolzen sie bei 62° C. Bei

Uebergiessen mit einer alkoholischen Pikrinsäurelösung nahmen sie sofort eine dunkelrothe Farbe an. Nochmals aus Alkohol umkrystallisirt, wurden die Blättchen glänzend weiss und gaben den Schmelzpunkt 52° C. (uncorr.). In Alkohol lösten sie sich jetzt völlig farblos mit stark blauer Fluorescenz.

Der Vereinfachung halber wurden nun beide Reductionsprozesse, sowohl mit verdünntem Ammoniak als auch mit verdünnter Kalilauge hintereinander in demselben Kolben unternommen. Doch erwies sich dieses Verfahren als nicht rationell. Der bei der Reduction mit Ammoniak zunächst erhaltene bräunlich-rothe Farbstoff ging jetzt in einen grünlich-gelben über, welcher durch kein Lösungsmittel von dem in Blättchen krystallisirenden Reductionskörper zu trennen war.

Die mit Kupferoxyd ausgeführte Verbrennung gab nachstehendes Resultat:

0,261 gr. angewandte Substanz:

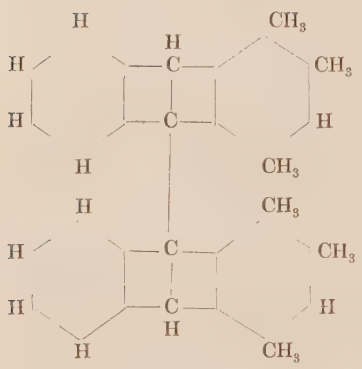
0,895 gr. CO_2 = 0,2441 gr. C = 93,5 % C,
0,155 gr. H_2O = 0,172 gr. H = 6,6 % H.

	Berechnet:	Gefunden:
C =	93,6 %	93,5 %,
H =	6,4 %	6,6 %.

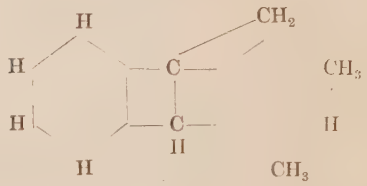
Es geht also aus der Verbrennung hervor, dass der erhaltene Körper ein Kohlenwasserstoff ist von höherem Kohlenstoffgehalt, als das (1. 2. 4)-Trimethylanthracen.

Es kämen also die nachstehenden Formelschemata in Betracht:

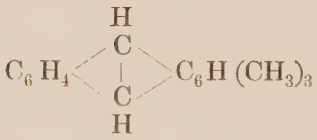
I.

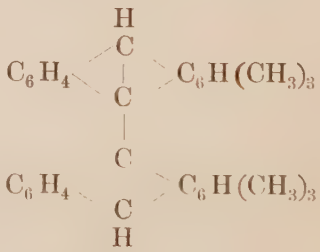


II.

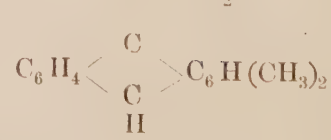


Berechnet für:





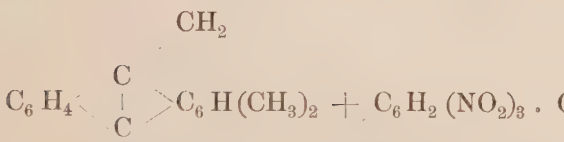
C	=	92,73 %	93,15 %
H	=	7,27 %	6,85 %



C	=	93,60 %
H	=	6,40 %.

Wir haben es also hier wahrscheinlich mit dem unter Formel II. angegebenen Körper zu thun. Mit Chromsäurelösung in Eisessig wurde er wieder in das Trimethylanthrachinon übergeführt, mit alkoholischer Pikrinsäure gab er das unten beschriebene Pikrat.

Pikrat des Reductionskörpers.



Zu einer weingeistigen Lösung des oben genannten Reductionskörpers wurde alkoholische Pikrinsäure gegeben. Sofort trat eine blutrothe Färbung der Flüssigkeit ein, und es fiel das gebildete Pikrat je nach der Concentration sofort oder nach kurzer Zeit in dunkelrothen Nadeln aus. Bei gewöhnlicher Temperatur getrocknet, irisiren dieselben stark. Der Schmelzpunkt liegt bei 134° C. (uncorr.).

Bei einem längeren Aufbewahren des Pikrates tritt eine Zersetzung desselben ein, welche ganz besonders durch Hinzutritt des Tageslichtes begünstigt wird. Selbstverständlich ändert sich dann auch der Schmelzpunkt.

0,839 gr. des Pikrates enthielten 0,432 gr. Pikrinsäure und 0,406 gr. Kohlenwasserstoff, welches Verhältniss einem Procentsatz von 51,3 % des ersteren und 48,4 % des letzteren entspricht.

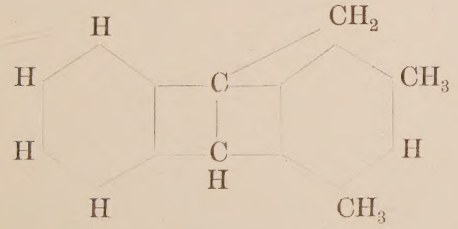
	Berechnet:	Gefunden:
Pikrinsäure =	51,2 %	51,3 %
Kohlenwasserstoff =	48,8 %	48,4 %.

Fassen wir die vorstehenden Ausführungen kurz zusammen, so erhalten wir folgendes Resultat:

Das (1. 2. 4)-Trimethylanthrachinon lässt sich vermittelst verdünnter Salpetersäure quantitativ in die (1. 2. 4)-Anthrachinontricarbonsäure überführen.

Diese wird bei der Reduction mit Zinkstaub und Ammoniak glatt in die (1. 2. 4)-Anthracentricarbonsäure übergeführt.

Das (1. 2. 4)-Trimethylanthrachinon lässt sich nach der v. Perger'schen Reduction vermittelst Ammoniak und Zinkstaub nicht in das bezügliche Dihydroanthranol bezw. Anthracen überführen, sondern geht bei der Reduction analog dem (1. 3)-Dimethylanthrachinon in ein kohlenstoffreicheres Condensationsprodukt, wahrscheinlich von untenstehender Structur über:



Vorliegende Arbeit wurde im Freiburger Universitätslaboratorium des Herrn Prof. Claus auf Veranlassung des Herrn Privatdocenten Dr. K. Elbs zu Anfang des Wintersemesters 1886/87 begonnen und im Sommersemester 1887 beendigt.

Es ist mir eine angenehme Pflicht, an dieser Stelle meinen hochverehrten Lehrern, Herrn Professor Dr. A. Claus, als auch im ganz Besonderen Herrn Privatdocent Dr. K. Elbs für die mir in liebenswürdigster Weise zu Theil gewordene Unterstützung bei Anfertigung meiner Arbeit meinen besten Dank auszusprechen.

Freiburg i. B., im August 1887.

Der Verfasser.